

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 J 8 2 5 - P C T	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP01/06554	国際出願日 (日.月.年) 30.07.01	優先日 (日.月.年) 31.07.00	
出願人(氏名又は名称) 昭和電工株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
 この国際出願に含まれる書面による配列表  
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2.  請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3.  発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は  出願人が提出したものを承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は  出願人が提出したものを承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

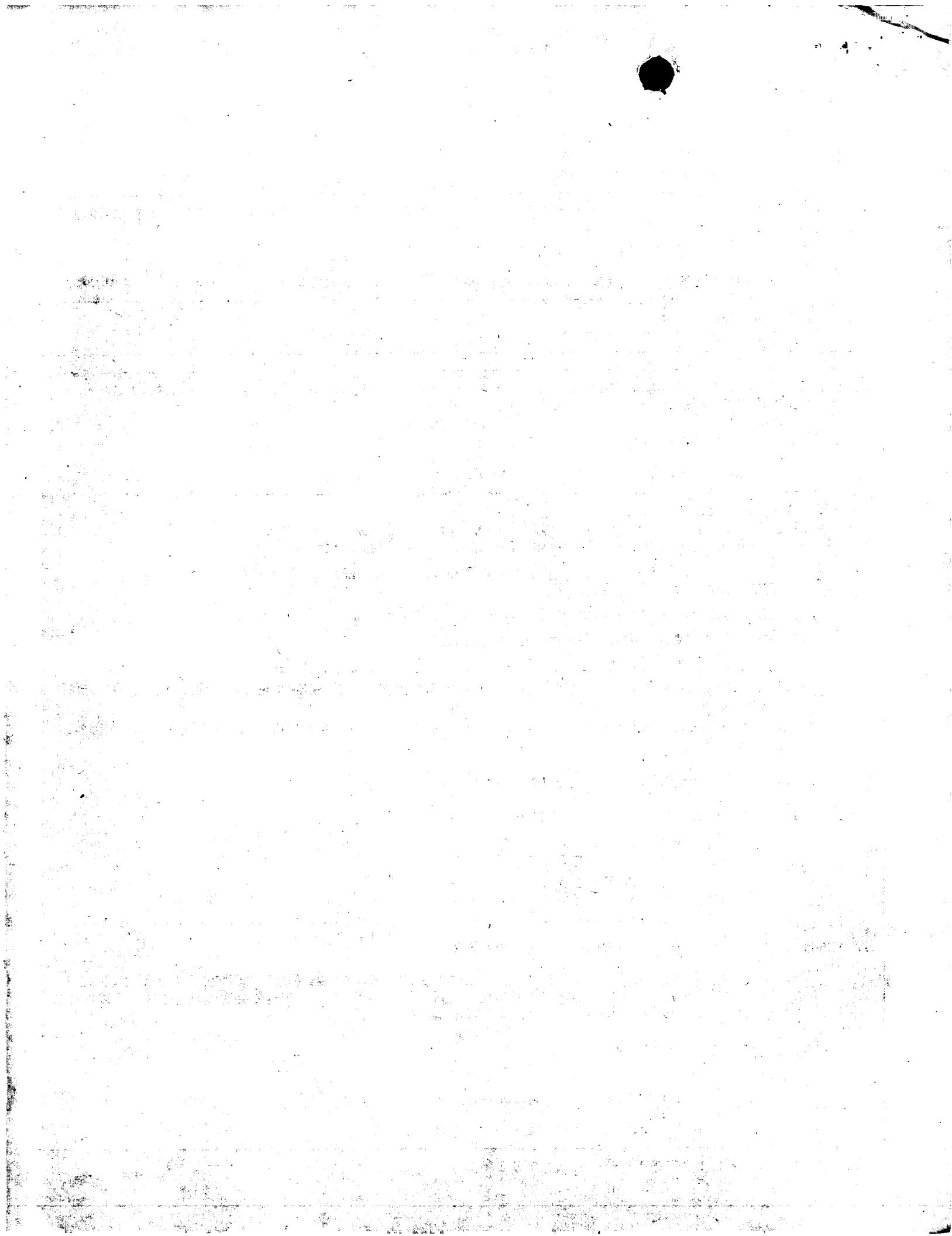
## 6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。  出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl' B 01 D 53/34, B 01 D 53/50

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl' B 01 D 53/34, B 01 D 53/50, B 09 B 3/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-015344 A (三菱重工業株式会社) 20. 1 月. 1998 (20. 01. 98), 特許請求の範囲, 第2頁左欄 第32行-第5頁左欄第32行, 【図1】-【図6】 (ファミリー なし)	1-6
Y	JP 6-142447 A (三菱重工業株式会社) 24. 5 月. 1994 (24. 05. 94), 第3頁左欄第34行-第4頁 右欄第26行, 【図1】 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 5-156268 A (東亜熱研株式会社) 22. 6月.	3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論  
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

29. 10. 01

## 国際調査報告の発送日

06.11.01

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村守 宏文

4Q 9729

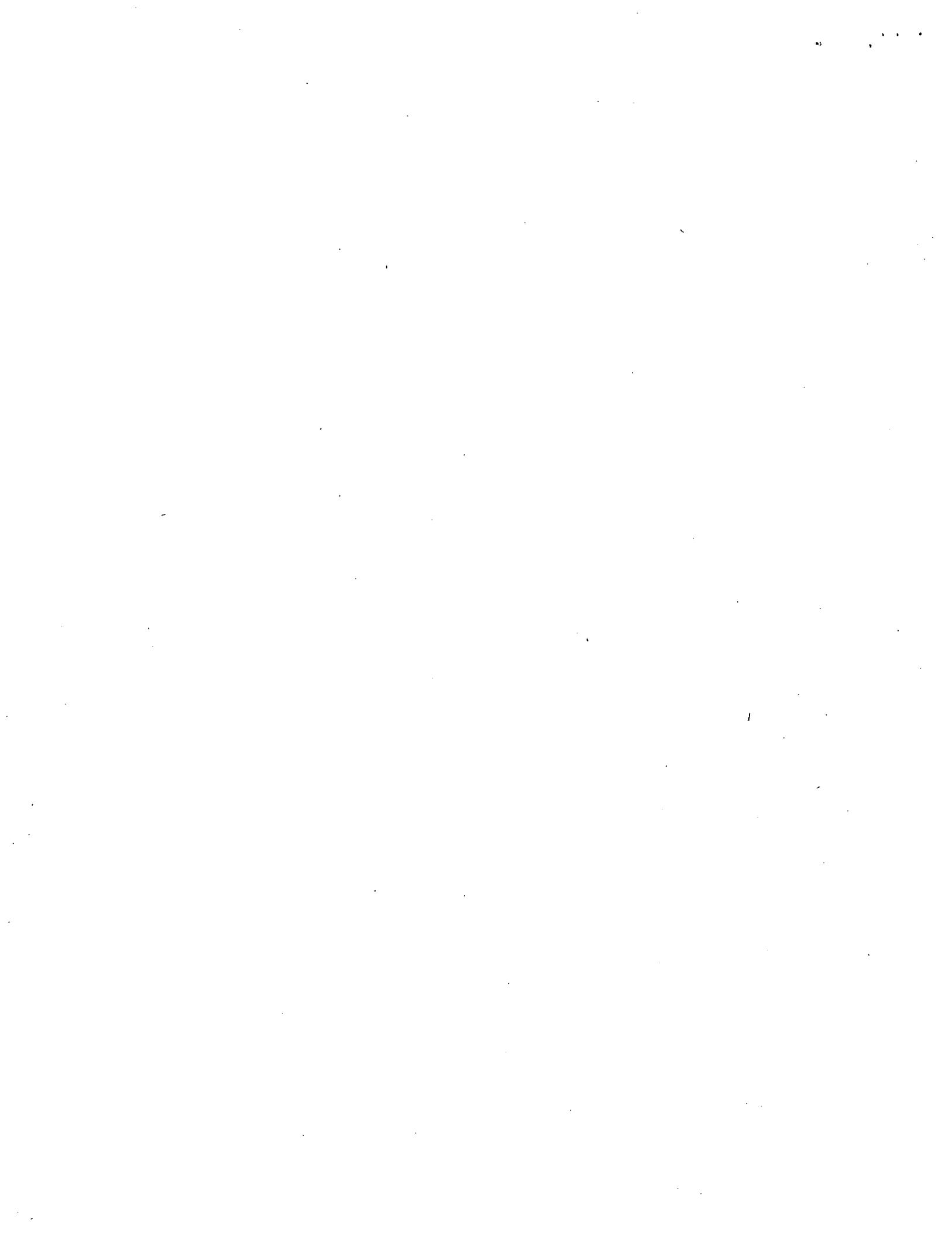
印

電話番号 03-3581-1101 内線 3466



## C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, Y	1993 (22. 06. 93), 特許請求の範囲, 第2頁右欄第5行—第4頁右欄第2行, 【図1】 (ファミリーなし)  JP 2001-205044 A (石川島播磨重工業株式会社) 31. 7月. 2001 (31. 07. 01), 特許請求の範囲, 第2頁右欄第27行—第4頁右欄第5行, 【図1】 , 【図2】 (ファミリーなし)	1-6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06554

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01D53/34, B01D53/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01D53/34, B01D53/50, B09B3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-015344 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98), Claims; page 2, left column, line 32 to page 5, left column, line 32; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1-6
Y	JP 6-142447 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 24 May, 1994 (24.05.94), page 3, left column, line 34 to page 4, right column, line 26; Fig. 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 5-156268 A (Toa Netsukan K.K.), 22 June, 1993 (22.06.93), Claims; page 2, right column, line 5 to page 4, right column, line 2; Fig. 1 (Family: none)	3
E, Y	JP 2001-205044 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Claims; page 2, right column, line 27 to page 4, right column, line 5; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 October, 2001 (29.10.01)Date of mailing of the international search report  
06 November, 2001 (06.11.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年2月7日 (07.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/09851 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01D 53/34, 53/50

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06554

(22) 国際出願日: 2001年7月30日 (30.07.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-230313 2000年1月31日 (31.01.2000) /JP  
31-Mar-02/2002

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 昭和電工  
株式会社 (SHOWA DENKO K. K.) [JP/JP]; 〒105-8518  
東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大井敏夫

(OHI, Toshio) [JP/JP]. 水野義治 (MIZUNO, Yoshiharu) [JP/JP]. 新井龍晴 (ARAI, Tatsuharu) [JP/JP]. 西村浩一 (NISHIMURA, Koichi) [JP/JP]. 栗山常吉 (KURIYAMA, Tsunekichi) [JP/JP]. 豊増康昭 (TOYOMASU, Yasuaki) [JP/JP]. 廣俊孝 (HIRO, Toshitaka) [JP/JP]; 〒210-0867 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社 川崎生産・技術統括部内 Kanagawa (JP).

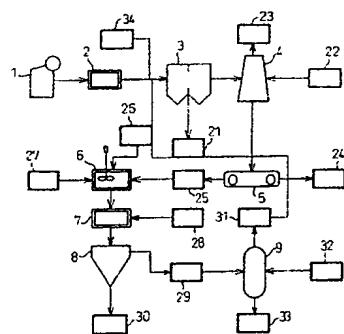
(74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,

/続葉有/

(54) Title: METHOD OF TREATING COMBUSTION GAS AND TREATING APPARATUS

(54) 発明の名称: 燃焼排ガスの処理方法及び処理装置



(57) Abstract: A method of treating a combustion gas which comprises denitrating the combustion gas, desulfurizing it with ammonia, filtrating with calcium carbonate either the wastewater resulting from the desulfurization or a wastewater obtained by washing dust or ash collected, adjusting the pH of the filtrate, adding carbon dioxide and/or an aqueous carbonic acid solution thereto, subsequently adding a coagulant to cause a solid matter to sediment, and then recovering the ammonia from the supernatant. The ammonia recovered is used for the combustion gas treatment by adding it to the gas after denitration.

(57) 要約:

燃焼排ガスを脱硝した後アンモニアにより脱硫し、脱硫後に得られる排水あるいは集塵灰を洗净した排水を炭酸カルシウムを用いて滤过し、滤液のpHを调整して二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えた後に凝集剤を添加し、固形分を沈降分離させた上澄み液からアンモニアを回収する。回収されたアンモニアを脱硝後のガスに添加して燃焼排ガスを処理する。

WO 02/09851 A1



PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 燃焼排ガスの処理方法及び処理装置

## 技術分野

本発明は、燃焼排ガスを処理する方法及び装置に関する。

## 背景技術

一般に、火力発電用のボイラーの排ガス処理装置は、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を除去するための脱硝装置と煤塵を除去するための電気集塵機と硫黄酸化物（主として  $\text{SO}_2$ ）を除去するための脱硫装置を備えている。

火力発電用のボイラーにおいて、高硫黄分を含む重油及び石油コークスを燃料として使用する場合、その排ガス中には  $\text{SO}_2$  と共に  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストが含まれることが知られている。排ガス中に含まれる  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストは、炭酸カルシウムを用いる脱硫装置では充分に除去することが難しく、これを除去するために脱硝装置の下流排ガス中にアンモニアを注入し、無害な硫酸アンモニウム（以下「硫安」ともいう）や硫酸水素アンモニウム（以下「酸性硫安」ともいう）に転化し、電気集塵機及び脱硫装置で分離除去を行っている。

前記脱硝装置の下流に供給するアンモニアは、 $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストを完全に除去するために理論量より過剰に供給することが必要であり、過剰に供給された未反応のアンモニアは後段の脱硫装置において吸収される。また、 $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストとアンモニアとの反応生成物である硫安や酸性硫安は、その大部分が後段の電気集塵機で除去され、除去されなかった硫安や酸性硫安

は未反応のアンモニアと共に脱硫装置で吸収される。従って、脱硫装置から排出される排水中には、アンモニア、硫安、酸性硫安などの窒素分が多量に含まれ、近年強化された排水規制下ではかかる排水を未処理のまま排出することはできない。

また、電気集塵機で分離除去した集塵灰には硫安や酸性硫安が含まれるが、この集塵灰を洗浄した排水中には、アンモニア、硫安、酸性硫安などの窒素分が多量に含まれるので、同様に現在の窒素排水規制下ではこの排水を未処理のまま排出することはできない。従って、排水中の窒素分を規制値以下にするために、排水処理装置で硝化菌を用いた生物処理により脱窒して窒素分を除去する方法がとられている。しかしながら、排水中に溶け込んだ窒素分を硝化菌を用いて生物処理する方法では、処理装置容量が大きくなり、設備費が増加するという問題があり、 $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストを除去するために添加するアンモニアの使用量を削減することが必要である。

アンモニアの使用量を削減するため、アンモニアを含む脱硫装置からの排水及び集塵灰を洗浄した排水からアンモニアを回収してリサイクルすることが望まれる。しかしながら、炭酸カルシウムを用いる石灰石膏法によって脱硫し、生成した硫酸カルシウムを分離した後の濾液中には $\text{Ca}$ 分が多量に含まれており、この排水を加熱器あるいは回収塔に導入してアンモニアの回収操作を行うと、加熱器あるいは回収塔内で $\text{Ca}$ 分が析出して閉塞し、長期の連続運転ができないという問題が生じる。

そこで、脱硫排水中に生成した石膏 ( $\text{CaSO}_4$ ) を濾過器により分離した後、 $\text{NaOH}$ のようなアルカリ金属水酸化物で $\text{pH}$ を調整し、その濾液中の $\text{Ca}$ 分を凝集剤と共に沈降分離させることが一般に行われる。しかしながら、 $\text{pH}$ 調整後に凝集剤を加えて沈降分

離を行った濾液中には、大部分が  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の形態となっている  $\text{Ca}$  分が、通常少なくとも 200 ppm 含まれている。この溶液を加熱器あるいは回収塔に供給して加熱すると、微量に含まれている炭酸アンモニウムが炭酸分を遊離し、遊離した炭酸分と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が反応して炭酸カルシウムが析出し、長期連続運転の妨げになるという問題がある。

### 発明の開示

本発明は、このような背景の下になされたものであって、燃焼排ガスを処理する方法において、脱硫後に得られる排水あるいは集塵灰を洗浄した排水に含まれるアンモニアを回収し、回収されたアンモニアを脱硝後のガスに添加する燃焼排ガスの処理方法及び装置を提供することを課題とする。

本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、炭酸カルシウムを含む水溶液を用いて脱硫した溶液を濾過し、濾液の pH を 9 ~ 12 に調整すると同時に二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えるか、または二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えた後に pH を 9 ~ 12 に調整し、凝集剤を添加して固形分を沈降分離させた上澄み液からアンモニアを回収すれば、前記の課題を解決することができるを見出しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

従って、本発明は、燃焼排ガスの脱硝後のガスにアンモニアを加えて  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストを硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムに転化し、生成した硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムを煤塵と共に除去し、次いで炭酸カルシウムを含む水溶液を用いて脱硫した溶液を濾過して硫酸カルシウムと濾液に分離し、濾液の pH を 9 ~ 12 に調整すると同時に二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えるか、または二酸化炭素及

び／または炭酸水溶液を加えた後に pH を 9 ~ 12 に調整し、凝集剤を添加して固形分を沈降分離させた上澄み液を別途に設けられたアンモニア回収工程に導き、スチームを導入して蒸留濃縮することによりアンモニアを回収し、回収されたアンモニアを前記の脱硝後のガスに添加すること含む、燃焼排ガスの処理方法を提供する。

本発明は、また、少なくとも煤塵を除去するための電気集塵機と、炭酸カルシウムを用いる脱硫装置と、前記脱硫装置から排出される脱硫排水を処理するための排水処理装置とを備えた燃焼排ガスの処理装置であって、脱硫排水から次の (1) ~ (4) の装置を含む排水処理装置を用いて回収したアンモニアが電気集塵機の上流側に戻るよう構成されている、燃焼排ガスの処理装置を提供する。

- (1) 硫酸カルシウムを濾過するための濾過装置
- (2) 二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を供給する機能を備えた pH 調整装置
- (3) 凝集剤を加えた後に固形分を沈降分離する沈降分離装置
- (4) 固形分を沈降分離させた上澄み液にスチームを導入し、アンモニアを回収する濃縮装置

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の燃焼排ガスの処理方法の一例を説明するための概略図である。

図 2 は、本発明の燃焼排ガスの処理方法の他の一例を説明するための概略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の燃焼排ガスの処理方法は、例えば、ボイラーから排出される燃焼排ガスの処理に用いることができ、この場合には、先ず、

燃焼排ガスの脱硝後のガスにアンモニアを加えて  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストを硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムに転化し、生成した硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムを煤塵と共に除去する。次いで、炭酸カルシウムを含む水溶液を用いて脱硫した溶液を濾過して硫酸カルシウムと濾液に分離し、濾液の pH を 9 ~ 12 に調整すると同時に二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えるか、または二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えた後に pH を 9 ~ 12 に調整し、凝集剤を添加して固形分を沈降分離させた上澄み液を別途に設けられたアンモニア回収工程に導き、スチームを導入して蒸留濃縮することによりアンモニアを回収し、回収されたアンモニアを前記の脱硝後のガスに添加する。

ボイラーの燃焼排ガスの脱硝処理に用いる方法は特に限定されず、例えば、触媒の存在下にアンモニアを用いて  $\text{NO}_x$  分を処理する方法を用いることができる。脱硝後、アンモニアを加えて  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストを硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムに転化し、アンモニアと  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストとの反応で生成した硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムを煤塵と共に捕集する。次に、固形分の大部分が除去されたガスを炭酸カルシウムを含む水溶液を用いて処理することによって脱硫する。

脱硫後、生成した石膏 ( $\text{CaSO}_4$ ) を濾別し、アルカリ金属水酸化物を用いて濾液の pH を 9 ~ 12 に調整すると同時に二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えるか、または二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えた後に pH を 9 ~ 12 に調整し、凝集剤を添加して Ca 分を炭酸カルシウムとして沈降分離する。前述したように、従来の pH 調整後に凝集剤を加える方法では、Ca 分は依然と

して少なくとも 200 ppm 程度残存するが、 pH を 9 ~ 12 に調整すると同時に二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えるか、または二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えた後に pH を 9 ~ 12 に調整し、 Ca 分を炭酸カルシウムに転化し、さらに凝集剤を加えて処理する本発明の方法を用いることにより、 Ca 分を 5 ppm 以下とすることができます、アンモニアの回収工程において Ca 分が析出することを防止することができます。

また、 pH を 9 ~ 12 に調整することにより、排水中の Ca 分を炭酸塩として沈降分離すると共に、回収工程においてアンモニアをストリッピングし易い条件とすることができる。回収工程におけるアンモニアの回収率は、スチームの供給量により調整することができ、回収工程からの排液中に残存するアンモニアの濃度を 40 ppm 以下にすることができる。

また、本発明の燃焼排ガスの処理方法は、脱硝後のガスにアンモニアを加えて生成した硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムと共に捕集された煤塵を、水及び重油と混合し、煤塵及び重油を含む固形分と硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムを含む水溶液とに分け、水溶液の pH を 9 ~ 12 に調整後に凝集剤を添加し、固形分を沈降分離させた上澄み液をアンモニア回収工程に導入してもよい。また、本発明の処理方法をボイラーの燃焼排ガスの処理に用いた場合には、固形分を燃料として使用することができる。

本発明の燃焼排ガスの処理装置は、少なくとも煤塵を除去するための電気集塵機と、炭酸カルシウムを用いる脱硫装置と、前記脱硫装置から排出される脱硫排水を処理するための排水処理装置とを備えており、ボイラーから排出される燃焼排ガス中に含まれる SO<sub>3</sub> 及び／または硫酸ミストをアンモニアを用いて処理するために用い

ることができ、脱硫装置の排水から（1）硫酸カルシウムを濾過するための濾過装置、（2）二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を供給する機能を備えたpH調整装置、（3）凝集剤を加えた後に固体分を沈降分離する沈降分離装置、及び（4）固体分を沈降分離させた上澄み液にスチームを導入し、アンモニアを回収する濃縮装置を含む排水処理装置を用いて回収したアンモニアは電気集塵機の上流側に戻される。（2）のpH調整装置においては、硫酸カルシウムを濾過した後に得られる濾液のpHを9～12に調整するのであるが、そのための方法として、pHを9～12に調整すると同時に二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加える方法と、二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えた後にpHを9～12に調整する方法のいずれの方法をも用いることができる。

次に、本発明の燃焼排ガスの処理方法及び処理装置について図面を用いて説明する。図1及び図2は、いずれも本発明の燃焼排ガスの処理方法を用いる、ボイラーから排出される燃焼排ガスの処理方法を示す概略図であるが、本発明はこれら的方法及び装置に限定されるものではない。

図1では、先ず、ボイラー1からの燃焼排ガスは脱硝装置2で脱硝された後、排ガス中のSO<sub>3</sub>及び／または硫酸ミストを除去するため、アンモニア34及び回収されたアンモニア31が供給され、SO<sub>3</sub>及び／または硫酸ミストが硫安及び／または酸性硫安に転化される。ここで、アンモニアはSO<sub>3</sub>及び／または硫酸ミストに対して2～2.5倍量で供給される。生成した硫安及び／または酸性硫安を含む排ガスは後段の電気集塵機3において燃焼排ガス中の未燃灰分と共に集塵灰21として捕集される。電気集塵機3において固体分が除去された排ガスは、理論量より過剰に供給された未反応のアンモニアを含み、この排ガスは脱硫装置4に供給される。脱硫

装置4では、炭酸カルシウム22が吸収剤として循環されており、 $\text{SO}_2$ と共に未反応のアンモニアも吸収され、排ガス中のイナート分は大気放出ガス23として放出される。この吸収液は濾過装置5に供給され、生成した石膏（硫酸カルシウム）24は分離されて系外へ排出されるが、濾液25はpH調整槽6、凝集反応槽7、沈降分離槽8及び回収塔9からなるアンモニア回収系に送られる。

アンモニア回収系のpH調整槽6では、水酸化ナトリウム水溶液26により、濾液25中のCa分が沈降分離槽8で沈降し易いpH9～12に調整される。このpHはCaが沈降分離し易い条件であると共に回収塔9でアンモニアが放散され易い条件でもある。さらに、pH調整槽6では濾液25中のCa分を沈降分離するために炭酸水溶液27を含む液が供給される。pH調整槽6を出た液は、凝集反応槽7に供給され、凝集剤28と混合される。凝集反応槽7を出た液は沈降分離槽8に供給され、ここで炭酸カルシウムを含む塩類及び重金属類が沈降分離され、沈降分離槽8の底部より固形分として系外へ排出される。次に、その上澄み液29は回収塔9に供給され、回収塔9ではスチーム32が回収塔9の底部から吹き込まれ、回収塔の塔頂よりアンモニア31が水溶液として回収され、塔底よりアンモニアが除去され、窒素分が排水規制値以下となった系外排水33として排出される。

以上に説明したように、脱硝装置2から排出されるガス中に含まれる $\text{SO}_3$ 及び／または硫酸ミストを除去するために供給されるアンモニアは、理論量より過剰に供給されるが、アンモニアは脱硫装置4から大気に放出されることなく、脱硫循環液に吸収される。脱硫循環液中に生成した硫酸カルシウムは、濾別され、その後本発明の処理方法を用いてCa濃度を5ppm以下にすることにより連続的にアンモニアを回収することが可能となり、回収されたアンモニ

アを  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミスト除去用としてリサイクルすれば、新たに供給するアンモニアを低減することができ、経済的なプロセスとすることができます。また、同時に回収塔の底部から排出される系外排水は、排水規制を充分にクリアーすることができるものとなる。

図 2 では、図 1 に示した場合と同様に、ボイラー 1 からの燃焼排ガスは脱硝装置 2 で脱硝された後、排出ガス中の  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストがアンモニア 3 4 及び回収されたアンモニア 3 1 を用いて除去され、生成した硫安及び／または酸性硫安は電気集塵機 3 において燃焼排ガス中の未燃灰分と共に集塵灰 2 1 として捕集される。硫安及び／または酸性硫安を含む集塵灰 2 1 は、混合槽 1 0 に搬送され、水 3 5 と混合される。

混合槽 1 0 は攪拌機を備え、集塵灰 2 1 と水 3 5 の混合物は灰造粒機 1 1 へ送られ、バインダー（重油） 3 6 と混合され、灰はボイラーへ供給し易い形に造粒される。造粒灰 3 7 は水分と分離するために水分分離機 1 2 へ送られ、ここで造粒灰 3 7 と水分 3 8 が分けられ、造粒灰 3 7 はボイラー燃料としてリサイクル使用される。水分 3 8 はアンモニアと硫安及び／または酸性硫安を含み、pHを 9 ～ 1 2 に調整後に凝集剤 2 8 が添加され、固形分を沈降分離させた上澄み液はアンモニア回収系に送られる。

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

### 実施例 1

1 0 0 v o l p p m (乾燥ガス基準) 程度の  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストを含む脱硝された排ガスに、 $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストの 2 ～ 2.5 倍モル量に相当するアンモニアを供給した。未反応アンモニアは 5 0 v o l p p m (乾燥ガス基準) 程度であった。

アンモニアと反応した  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストの大部分は硫安または酸性硫安となり、これらを煤塵と共に除去した。

未反応アンモニアを含む排ガスを、スラリー状の炭酸カルシウム水溶液に導入して  $\text{SO}_2$  を石膏に転化すると共に、未反応アンモニアを循環されている吸収液に吸収させた。脱硫後に排出される大気放出ガス中の  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストは 2 v o l p p m (乾燥ガス基準) 程度であった。

次に、脱硫に用いた吸収液の一部を抜き出し、生成した石膏を濾別した。このとき、この抜き出し液中にはアンモニアが 9000 p p m 程度含まれており、石膏を除去した後、濾液の pH を水酸化ナトリウム水溶液で 10 ~ 12 に調整した。pH を調整した溶液には Ca 分が 300 p p m 程度含まれ、これを削減することなく回収塔に供給すると閉塞の原因となるため、炭酸水溶液を供給して Ca 分を炭酸カルシウムとした。このとき、炭酸水溶液は、Ca の 10 倍量相当を含む量で供給された。この溶液を凝集剤と混合して固形分を沈降させると、上澄み液に含まれる Ca 分は 5 p p m 以下まで減少した。この上澄み液を熱交換器で加温した後、アンモニア回収工程に供給した。

アンモニア回収の条件は、常圧 ~ 0.1 k g / c m G の範囲であり、アンモニア濃度として 5 ~ 8 質量% のアンモニア水溶液が回収された。回収したアンモニアを気化した後、脱硝後のガスに  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミスト除去用として供給した。

この結果、系外より供給されるアンモニアを削減することが可能となり、排出される大気放出ガス中のアンモニアは 1 v o l p p m 以下で、系外排水中のアンモニア窒素は 40 p p m 以下であった。

## 産業上の利用可能性

以上に説明したように、燃焼排ガス中に含まれる  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストを除去するためにアンモニアを供給する排ガス処理方法において、脱硫排水の pH を調整して二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を供給することにより、溶解した Ca 分を炭酸カルシウムとして除去し、Ca の回収塔内での析出等による閉塞を生じることなく、回収塔の連続運転を可能とすることができます。また、塔頂よりアンモニアを回収して再び  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミスト除去用としてリサイクルすることによりアンモニアの使用量が低減され、塔底からの処理排水は窒素規制をクリアーすることができる。

## 請求の範囲

1. 燃焼排ガスの脱硝後のガスにアンモニアを加えて  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストを硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムに転化し、生成した硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムを煤塵と共に除去し、次いで炭酸カルシウムを含む水溶液を用いて脱硫した溶液を濾過して硫酸カルシウムと濾液に分離し、濾液の pH を 9 ~ 12 に調整すると同時に二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えるか、または二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えた後に pH を 9 ~ 12 に調整し、凝集剤を添加して固体分を沈降分離させた上澄み液を別途に設けられたアンモニア回収工程に導き、スチームを導入して蒸留濃縮することによりアンモニアを回収し、回収されたアンモニアを前記の脱硝後のガスに添加することを含む、燃焼排ガスの処理方法。
2. 燃焼排ガスがボイラーからの燃焼排ガスである、請求項 1 に記載の方法。
3. 除去された硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムを煤塵と共に水及び重油と混合し、煤塵及び重油を含む固体分と硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムを含む水溶液に分け、固体分を燃料として使用し、水溶液の pH を 9 ~ 12 に調整後に凝集剤を添加し、固体分を沈降分離させた上澄み液を前記アンモニア回収工程に導入する、請求項 1 または 2 に記載の方法。
4. アンモニア回収工程に導かれる上澄み液中に含まれる Ca 濃度が 5 ppm 以下である、請求項 1 または 2 に記載の方法。
5. アンモニア回収工程に導かれ、アンモニアが回収された後の排水中に含まれるアンモニア濃度が 40 ppm 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

6. 少なくとも煤塵を除去するための電気集塵機と、炭酸カルシウムを用いる脱硫装置と、前記脱硫装置から排出される脱硫排水を処理するための排水処理装置とを備えた燃焼排ガスの処理装置であつて、脱硫排水から次の（1）～（4）の装置を含む排水処理装置を用いて回収したアンモニアが電気集塵機の上流側に戻るように構成されている、燃焼排ガスの処理装置。

- （1）硫酸カルシウムを濾過するための濾過装置
- （2）二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を供給する機能を備えたpH調整装置
- （3）凝集剤を加えた後に固形分を沈降分離する沈降分離装置
- （4）固形分を沈降分離させた上澄み液にスチームを導入し、アンモニアを回収する濃縮装置

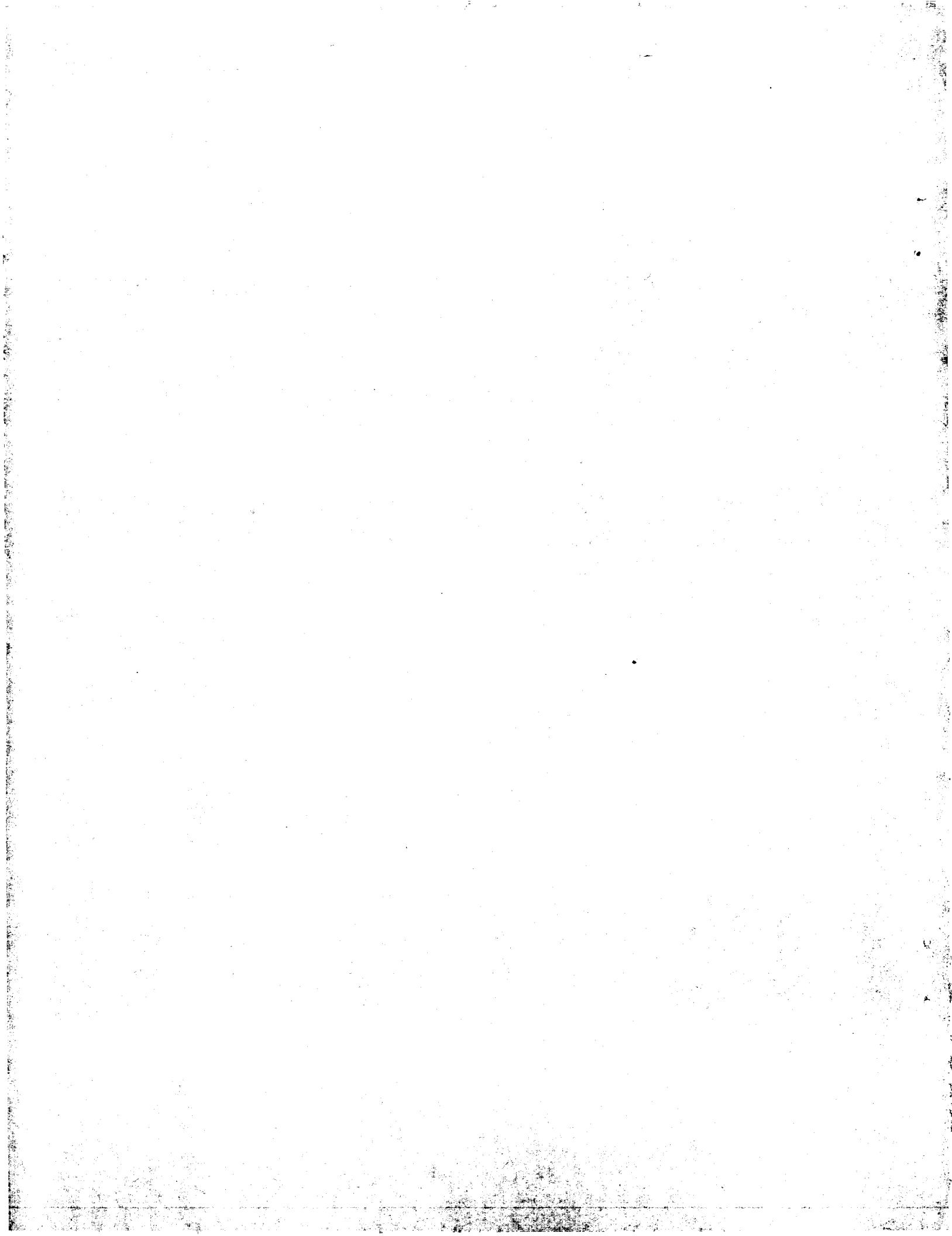


Fig.1

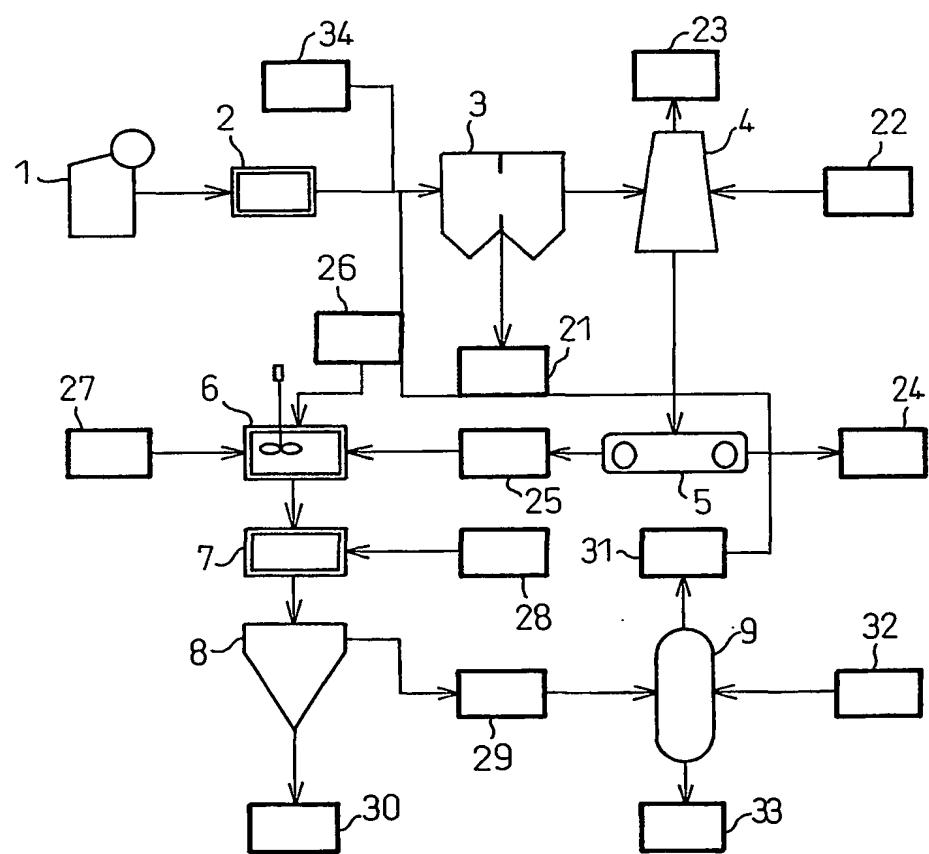
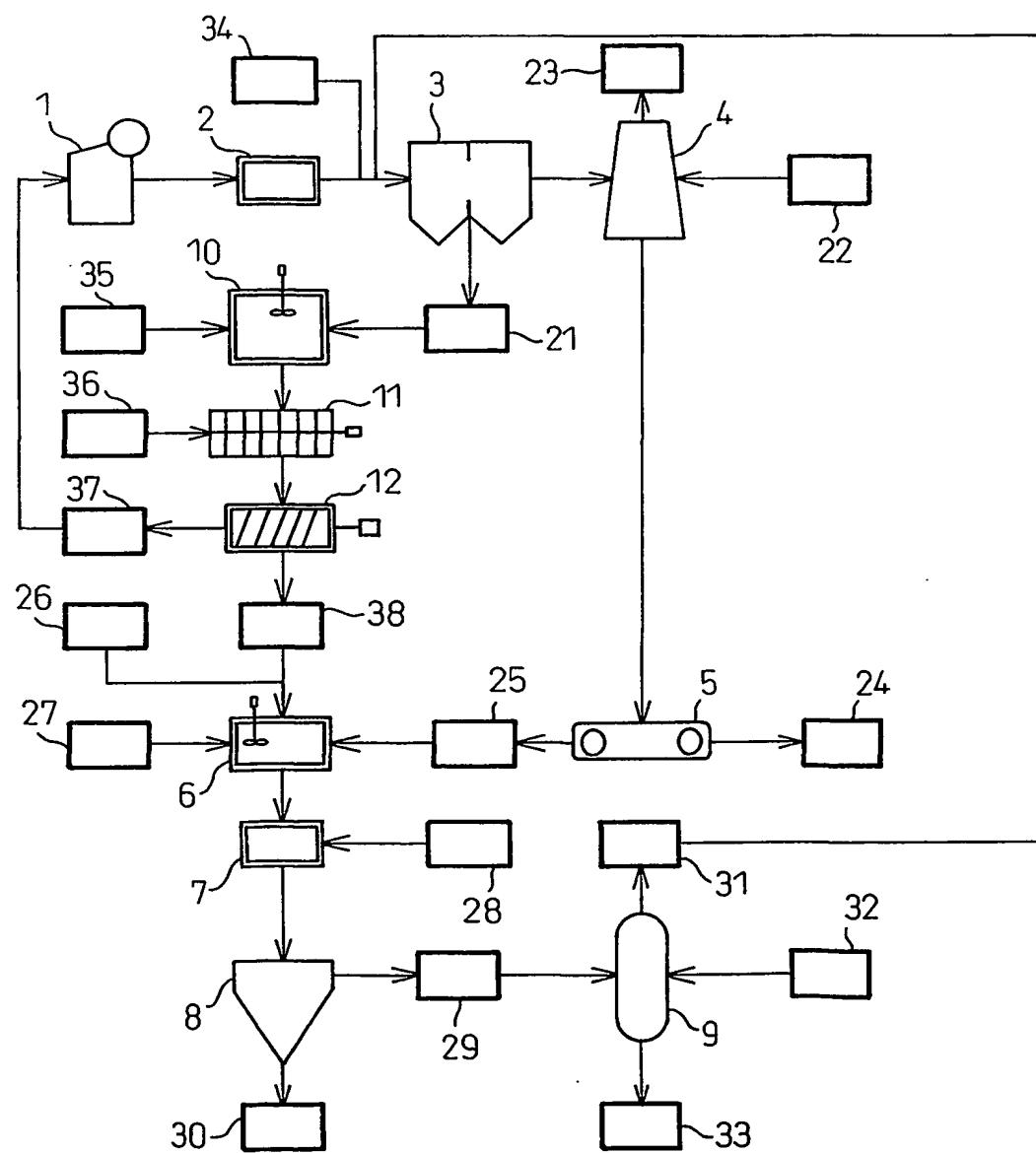
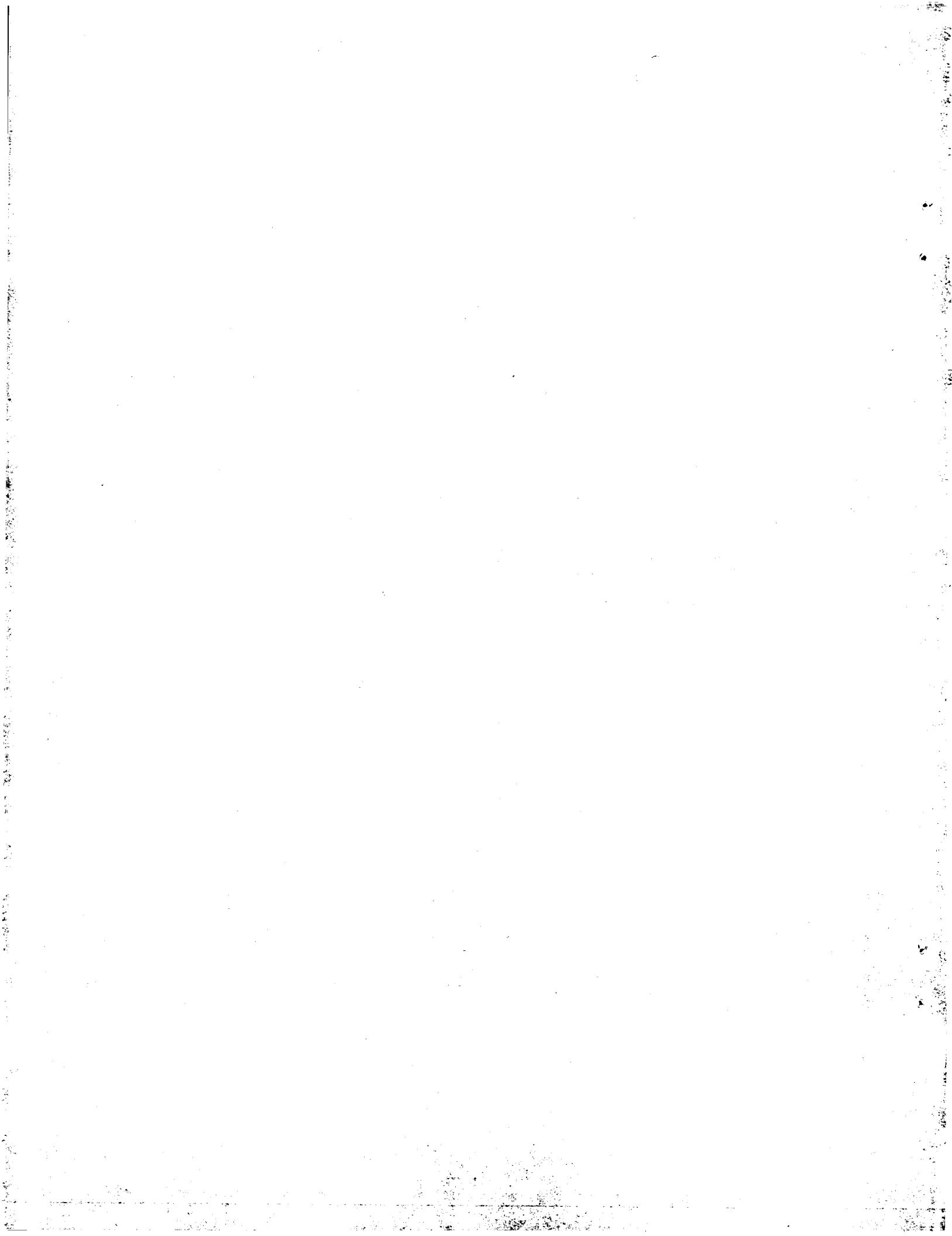




Fig. 2





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06554

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01D53/34, B01D53/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01D53/34, B01D53/50, B09B3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-015344 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98), Claims; page 2, left column, line 32 to page 5, left column, line 32; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1-6
Y	JP 6-142447 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 24 May, 1994 (24.05.94), page 3, left column, line 34 to page 4, right column, line 26; Fig. 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 5-156268 A (Toa Netsukan K.K.), 22 June, 1993 (22.06.93), Claims; page 2, right column, line 5 to page 4, right column, line 2; Fig. 1 (Family: none)	3
E, Y	JP 2001-205044 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Claims; page 2, right column, line 27 to page 4, right column, line 5; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

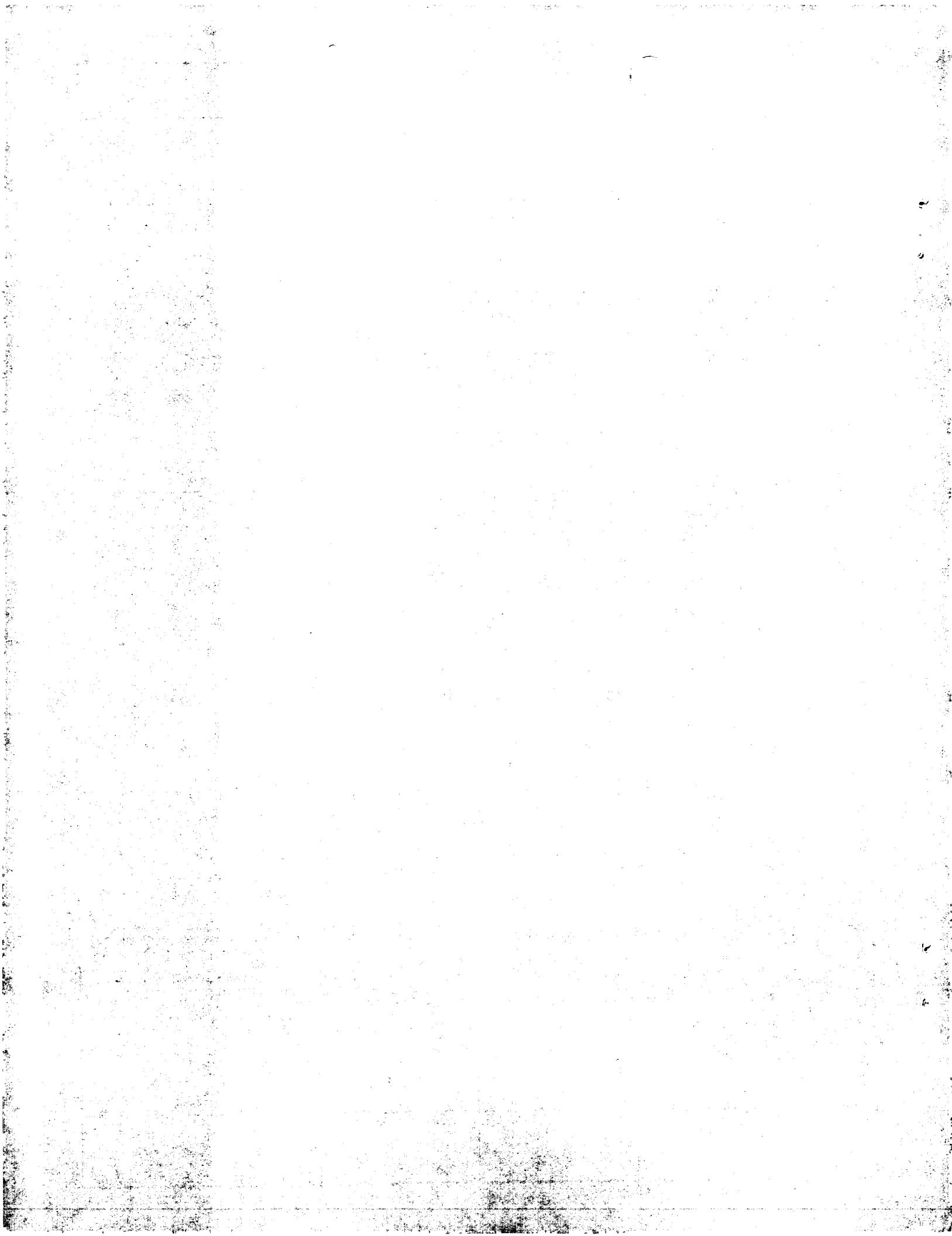
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 October, 2001 (29.10.01)Date of mailing of the international search report  
06 November, 2001 (06.11.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl' B01D53/34, B01D53/50

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl' B01D53/34, B01D53/50, B09B3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-015344 A (三菱重工業株式会社) 20. 1 月. 1998 (20. 01. 98), 特許請求の範囲, 第2頁左欄 第32行-第5頁左欄第32行, 【図1】-【図6】 (ファミリー なし)	1-6
Y	JP 6-142447 A (三菱重工業株式会社) 24. 5 月. 1994 (24. 05. 94), 第3頁左欄第34行-第4頁 右欄第26行, 【図1】 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 5-156268 A (東亜熱研株式会社) 22. 6月.	3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論  
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 10. 01

国際調査報告の発送日

06.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村守 宏文

印

印

4Q 9729

電話番号 03-3581-1101 内線 3466

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
EY	1993 (22. 06. 93), 特許請求の範囲, 第2頁右欄第5行-第4頁右欄第2行, 【図1】 (ファミリーなし)  JP 2001-205044 A (石川島播磨重工業株式会社) 31. 7月. 2001 (31. 07. 01), 特許請求の範囲, 第2頁右欄第27行-第4頁右欄第5行, 【図1】 , 【図2】 (ファミリーなし)	1-6

## 明細書

## 燃焼排ガスの処理方法及び処理装置

## 技術分野

本発明は、燃焼排ガスを処理する方法及び装置に関する。

## 背景技術

一般に、火力発電用のボイラーの排ガス処理装置は、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を除去するための脱硝装置と煤塵を除去するための電気集塵機と硫黄酸化物 (主として  $\text{SO}_2$ ) を除去するための脱硫装置を備えている。

火力発電用のボイラーにおいて、高硫黄分を含む重油及び石油コークスを燃料として使用する場合、その排ガス中には  $\text{SO}_2$  と共に  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストが含まれることが知られている。排ガス中に含まれる  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストは、炭酸カルシウムを用いる脱硫装置では充分に除去することが難しく、これを除去するために脱硝装置の下流排ガス中にアンモニアを注入し、無害な硫酸アンモニウム (以下「硫安」ともいう) や硫酸水素アンモニウム (以下「酸性硫安」ともいう) に転化し、電気集塵機及び脱硫装置で分離除去を行っている。

前記脱硝装置の下流に供給するアンモニアは、 $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストを完全に除去するために理論量より過剰に供給することが必要であり、過剰に供給された未反応のアンモニアは後段の脱硫装置において吸収される。また、 $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストとアンモニアとの反応生成物である硫安や酸性硫安は、その大部分が後段の電気集塵機で除去され、除去されなかった硫安や酸性硫安

は未反応のアンモニアと共に脱硫装置で吸収される。従って、脱硫装置から排出される排水中には、アンモニア、硫安、酸性硫安などの窒素分が多量に含まれ、近年強化された排水規制下ではかかる排水を未処理のまま排出することはできない。

また、電気集塵機で分離除去した集塵灰には硫安や酸性硫安が含まれるが、この集塵灰を洗浄した排水中には、アンモニア、硫安、酸性硫安などの窒素分が多量に含まれるので、同様に現在の窒素排水規制下ではこの排水を未処理のまま排出することはできない。従って、排水中の窒素分を規制値以下にするために、排水処理装置で硝化菌を用いた生物処理により脱窒して窒素分を除去する方法がとられている。しかしながら、排水中に溶け込んだ窒素分を硝化菌を用いて生物処理する方法では、処理装置容量が大きくなり、設備費が増加するという問題があり、 $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストを除去するために添加するアンモニアの使用量を削減することが必要である。

アンモニアの使用量を削減するため、アンモニアを含む脱硫装置からの排水及び集塵灰を洗浄した排水からアンモニアを回収してリサイクルすることが望まれる。しかしながら、炭酸カルシウムを用いる石灰石膏法によって脱硫し、生成した硫酸カルシウムを分離した後の濾液中には $\text{Ca}$ 分が多量に含まれており、この排水を加熱器あるいは回収塔に導入してアンモニアの回収操作を行うと、加熱器あるいは回収塔内で $\text{Ca}$ 分が析出して閉塞し、長期の連続運転ができないという問題が生じる。

そこで、脱硫排水中に生成した石膏 ( $\text{CaSO}_4$ ) を濾過器により分離した後、 $\text{NaOH}$ のようなアルカリ金属水酸化物で $\text{pH}$ を調整し、その濾液中の $\text{Ca}$ 分を凝集剤と共に沈降分離させることが一般に行われる。しかしながら、 $\text{pH}$ 調整後に凝集剤を加えて沈降分

離を行った濾液中には、大部分が  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の形態となっている  $\text{Ca}$  分が、通常少なくとも 200 ppm 含まれている。この溶液を加熱器あるいは回収塔に供給して加熱すると、微量に含まれている炭酸アンモニウムが炭酸分を遊離し、遊離した炭酸分と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が反応して炭酸カルシウムが析出し、長期連続運転の妨げになるという問題がある。

### 発明の開示

本発明は、このような背景の下になされたものであって、燃焼排ガスを処理する方法において、脱硫後に得られる排水あるいは集塵灰を洗浄した排水に含まれるアンモニアを回収し、回収されたアンモニアを脱硝後のガスに添加する燃焼排ガスの処理方法及び装置を提供することを課題とする。

本発明者らは、前記の課題を解決すべく銳意検討した結果、炭酸カルシウムを含む水溶液を用いて脱硫した溶液を濾過し、濾液の pH を 9 ~ 12 に調整すると同時に二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えるか、または二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えた後に pH を 9 ~ 12 に調整し、凝集剤を添加して固体分を沈降分離させた上澄み液からアンモニアを回収すれば、前記の課題を解決することができるを見出したことを見出し、本発明を完成するに至った。

従って、本発明は、燃焼排ガスの脱硝後のガスにアンモニアを加えて  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストを硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムに転化し、生成した硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムを煤塵と共に除去し、次いで炭酸カルシウムを含む水溶液を用いて脱硫した溶液を濾過して硫酸カルシウムと濾液に分離し、濾液の pH を 9 ~ 12 に調整すると同時に二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えるか、または二酸化炭素及

び／または炭酸水溶液を加えた後に pH を 9 ~ 12 に調整し、凝集剤を添加して固形分を沈降分離させた上澄み液を別途に設けられたアンモニア回収工程に導き、スチームを導入して蒸留濃縮することによりアンモニアを回収し、回収されたアンモニアを前記の脱硝後のガスに添加すること含む、燃焼排ガスの処理方法を提供する。

本発明は、また、少なくとも煤塵を除去するための電気集塵機と、炭酸カルシウムを用いる脱硫装置と、前記脱硫装置から排出される脱硫排水を処理するための排水処理装置とを備えた燃焼排ガスの処理装置であって、脱硫排水から次の (1) ~ (4) の装置を含む排水処理装置を用いて回収したアンモニアが電気集塵機の上流側に戻るように構成されている、燃焼排ガスの処理装置を提供する。

- (1) 硫酸カルシウムを濾過するための濾過装置
- (2) 二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を供給する機能を備えた pH 調整装置
- (3) 凝集剤を加えた後に固形分を沈降分離する沈降分離装置
- (4) 固形分を沈降分離させた上澄み液にスチームを導入し、アンモニアを回収する濃縮装置

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の燃焼排ガスの処理方法の一例を説明するための概略図である。

図 2 は、本発明の燃焼排ガスの処理方法の他の一例を説明するための概略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の燃焼排ガスの処理方法は、例えば、ボイラーから排出される燃焼排ガスの処理に用いることができ、この場合には、先ず、

燃焼排ガスの脱硝後のガスにアンモニアを加えて  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストを硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムに転化し、生成した硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムを煤塵と共に除去する。次いで、炭酸カルシウムを含む水溶液を用いて脱硫した溶液を濾過して硫酸カルシウムと濾液に分離し、濾液の pH を 9 ~ 12 に調整すると同時に二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えるか、または二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えた後に pH を 9 ~ 12 に調整し、凝集剤を添加して固形分を沈降分離させた上澄み液を別途に設けられたアンモニア回収工程に導き、スチームを導入して蒸留濃縮することによりアンモニアを回収し、回収されたアンモニアを前記の脱硝後のガスに添加する。

ボイラーの燃焼排ガスの脱硝処理に用いる方法は特に限定されず、例えば、触媒の存在下にアンモニアを用いて  $\text{NO}_x$  分を処理する方法を用いることができる。脱硝後、アンモニアを加えて  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストを硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムに転化し、アンモニアと  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストとの反応で生成した硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムを煤塵と共に捕集する。次に、固形分の大部分が除去されたガスを炭酸カルシウムを含む水溶液を用いて処理することによって脱硫する。

脱硫後、生成した石膏 ( $\text{CaSO}_4$ ) を濾別し、アルカリ金属水酸化物を用いて濾液の pH を 9 ~ 12 に調整すると同時に二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えるか、または二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えた後に pH を 9 ~ 12 に調整し、凝集剤を添加して Ca 分を炭酸カルシウムとして沈降分離する。前述したように、従来の pH 調整後に凝集剤を加える方法では、Ca 分は依然と

して少なくとも200 ppm程度残存するが、pHを9～12に調整すると同時に二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えるか、または二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えた後にpHを9～12に調整し、Ca分を炭酸カルシウムに転化し、さらに凝集剤を加えて処理する本発明の方法を用いることにより、Ca分を5 ppm以下とすることができます、アンモニアの回収工程においてCa分が析出することを防止することができる。

また、pHを9～12に調整することにより、排水中のCa分を炭酸塩として沈降分離すると共に、回収工程においてアンモニアをストリッピングし易い条件とすることができる。回収工程におけるアンモニアの回収率は、スチームの供給量により調整することができ、回収工程からの排液中に残存するアンモニアの濃度を40 ppm以下にすることができる。

また、本発明の燃焼排ガスの処理方法は、脱硝後のガスにアンモニアを加えて生成した硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムと共に捕集された煤塵を、水及び重油と混合し、煤塵及び重油を含む固体分と硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムを含む水溶液とに分け、水溶液のpHを9～12に調整後に凝集剤を添加し、固体分を沈降分離させた上澄み液をアンモニア回収工程に導入してもよい。また、本発明の処理方法をボイラーの燃焼排ガスの処理に用いた場合には、固体分を燃料として使用することができる。

本発明の燃焼排ガスの処理装置は、少なくとも煤塵を除去するための電気集塵機と、炭酸カルシウムを用いる脱硫装置と、前記脱硫装置から排出される脱硫排水を処理するための排水処理装置とを備えており、ボイラーから排出される燃焼排ガス中に含まれるSO<sub>3</sub>及び／または硫酸ミストをアンモニアを用いて処理するために用い

ることができ、脱硫装置の排水から（1）硫酸カルシウムを濾過するための濾過装置、（2）二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を供給する機能を備えたpH調整装置、（3）凝集剤を加えた後に固形分を沈降分離する沈降分離装置、及び（4）固形分を沈降分離させた上澄み液にスチームを導入し、アンモニアを回収する濃縮装置を含む排水処理装置を用いて回収したアンモニアは電気集塵機の上流側に戻される。（2）のpH調整装置においては、硫酸カルシウムを濾過した後に得られる濾液のpHを9～12に調整するのであるが、そのための方法として、pHを9～12に調整すると同時に二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加える方法と、二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えた後にpHを9～12に調整する方法のいずれの方法をも用いることができる。

次に、本発明の燃焼排ガスの処理方法及び処理装置について図面を用いて説明する。図1及び図2は、いずれも本発明の燃焼排ガスの処理方法を用いる、ボイラーから排出される燃焼排ガスの処理方法を示す概略図であるが、本発明はこれらの方針及び装置に限定されるものではない。

図1では、先ず、ボイラー1からの燃焼排ガスは脱硝装置2で脱硝された後、排ガス中のSO<sub>3</sub>及び／または硫酸ミストを除去するため、アンモニア3.4及び回収されたアンモニア3.1が供給され、SO<sub>3</sub>及び／または硫酸ミストが硫安及び／または酸性硫安に転化される。ここで、アンモニアはSO<sub>3</sub>及び／または硫酸ミストに対して2～2.5倍量で供給される。生成した硫安及び／または酸性硫安を含む排ガスは後段の電気集塵機3において燃焼排ガス中の未燃灰分と共に集塵灰2.1として捕集される。電気集塵機3において固体分が除去された排ガスは、理論量より過剰に供給された未反応のアンモニアを含み、この排ガスは脱硫装置4に供給される。脱硫

装置4では、炭酸カルシウム22が吸収剤として循環されており、SO<sub>2</sub>と共に未反応のアンモニアも吸収され、排ガス中のイナート分は大気放出ガス23として放出される。この吸収液は濾過装置5に供給され、生成した石膏（硫酸カルシウム）24は分離されて系外へ排出されるが、濾液25はpH調整槽6、凝集反応槽7、沈降分離槽8及び回収塔9からなるアンモニア回収系に送られる。

アンモニア回収系のpH調整槽6では、水酸化ナトリウム水溶液26により、濾液25中のCa分が沈降分離槽8で沈降し易いpH9～12に調整される。このpHはCaが沈降分離し易い条件であると共に回収塔9でアンモニアが放散され易い条件でもある。さらに、pH調整槽6では濾液25中のCa分を沈降分離するために炭酸水溶液27を含む液が供給される。pH調整槽6を出た液は、凝集反応槽7に供給され、凝集剤28と混合される。凝集反応槽7を出た液は沈降分離槽8に供給され、ここで炭酸カルシウムを含む塩類及び重金属類が沈降分離され、沈降分離槽8の底部より固形分として系外へ排出される。次に、その上澄み液29は回収塔9に供給され、回収塔9ではスチーム32が回収塔9の底部から吹き込まれ、回収塔の塔頂よりアンモニア31が水溶液として回収され、塔底よりアンモニアが除去され、窒素分が排水規制値以下となった系外排水33として排出される。

以上に説明したように、脱硝装置2から排出されるガス中に含まれるSO<sub>3</sub>及び／または硫酸ミストを除去するために供給されるアンモニアは、理論量より過剰に供給されるが、アンモニアは脱硫装置4から大気に放出されることなく、脱硫循環液に吸収される。脱硫循環液中に生成した硫酸カルシウムは、濾別され、その後本発明の処理方法を用いてCa濃度を5ppm以下にすることにより連続的にアンモニアを回収することが可能となり、回収されたアンモニ

アを  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミスト除去用としてリサイクルすれば、新たに供給するアンモニアを低減することができ、経済的なプロセスとすることができます。また、同時に回収塔の底部から排出される系外排水は、排水規制を充分にクリアーすることができるものとなる。

図 2 では、図 1 に示した場合と同様に、ボイラー 1 からの燃焼排ガスは脱硝装置 2 で脱硝された後、排出ガス中の  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストがアンモニア 3 4 及び回収されたアンモニア 3 1 を用いて除去され、生成した硫安及び／または酸性硫安は電気集塵機 3 において燃焼排ガス中の未燃灰分と共に集塵灰 2 1 として捕集される。硫安及び／または酸性硫安を含む集塵灰 2 1 は、混合槽 1 0 に搬送され、水 3 5 と混合される。

混合槽 1 0 は攪拌機を備え、集塵灰 2 1 と水 3 5 の混合物は灰造粒機 1 1 へ送られ、バインダー（重油） 3 6 と混合され、灰はボイラーへ供給し易い形に造粒される。造粒灰 3 7 は水分と分離するために水分分離機 1 2 へ送られ、ここで造粒灰 3 7 と水分 3 8 が分けられ、造粒灰 3 7 はボイラー燃料としてリサイクル使用される。水分 3 8 はアンモニアと硫安及び／または酸性硫安を含み、pH を 9 ～ 1 2 に調整後に凝集剤 2 8 が添加され、固形分を沈降分離させた上澄み液はアンモニア回収系に送られる。

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

### 実施例 1

1 0 0 v o l p p m (乾燥ガス基準) 程度の  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストを含む脱硝された排ガスに、 $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストの 2 ～ 2.5 倍モル量に相当するアンモニアを供給した。未反応アンモニアは 5 0 v o l p p m (乾燥ガス基準) 程度であった。

アンモニアと反応した  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストの大部分は硫安または酸性硫安となり、これらを煤塵と共に除去した。

未反応アンモニアを含む排ガスを、スラリー状の炭酸カルシウム水溶液に導入して  $\text{SO}_2$  を石膏に転化すると共に、未反応アンモニアを循環されている吸収液に吸収させた。脱硫後に排出される大気放出ガス中の  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストは 2 v o l p p m (乾燥ガス基準) 程度であった。

次に、脱硫に用いた吸収液の一部を抜き出し、生成した石膏を濾別した。このとき、この抜き出し液中にはアンモニアが 900 p p m 程度含まれており、石膏を除去した後、濾液の pH を水酸化ナトリウム水溶液で 10 ~ 12 に調整した。pH を調整した溶液には Ca 分が 300 p p m 程度含まれ、これを削減することなく回収塔に供給すると閉塞の原因となるため、炭酸水溶液を供給して Ca 分を炭酸カルシウムとした。このとき、炭酸水溶液は、Ca の 10 倍量相当を含む量で供給された。この溶液を凝集剤と混合して固形分を沈降させると、上澄み液に含まれる Ca 分は 5 p p m 以下まで減少した。この上澄み液を熱交換器で加温した後、アンモニア回収工程に供給した。

アンモニア回収の条件は、常圧 ~ 0.1 k g / c m G の範囲であり、アンモニア濃度として 5 ~ 8 質量 % のアンモニア水溶液が回収された。回収したアンモニアを気化した後、脱硝後のガスに  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミスト除去用として供給した。

この結果、系外より供給されるアンモニアを削減することが可能となり、排出される大気放出ガス中のアンモニアは 1 v o l p p m 以下で、系外排水中のアンモニア窒素は 40 p p m 以下であった。

### 産業上の利用可能性

以上に説明したように、燃焼排ガス中に含まれる  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストを除去するためにアンモニアを供給する排ガス処理方法において、脱硫排水の pH を調整して二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を供給することにより、溶解した Ca 分を炭酸カルシウムとして除去し、Ca の回収塔内での析出等による閉塞を生じることなく、回収塔の連続運転を可能とすることができます。また、塔頂よりアンモニアを回収して再び  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミスト除去用としてリサイクルすることによりアンモニアの使用量が低減され、塔底からの処理排水は窒素規制をクリアーすることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 燃焼排ガスの脱硝後のガスにアンモニアを加えて  $\text{SO}_3$  及び／または硫酸ミストを硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムに転化し、生成した硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムを煤塵と共に除去し、次いで炭酸カルシウムを含む水溶液を用いて脱硫した溶液を濾過して硫酸カルシウムと濾液に分離し、濾液の pH を 9 ~ 12 に調整すると同時に二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えるか、または二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を加えた後に pH を 9 ~ 12 に調整し、凝集剤を添加して固形分を沈降分離させた上澄み液を別途に設けられたアンモニア回収工程に導き、スチームを導入して蒸留濃縮することによりアンモニアを回収し、回収されたアンモニアを前記の脱硝後のガスに添加することを含む、燃焼排ガスの処理方法。
2. 燃焼排ガスがボイラーからの燃焼排ガスである、請求項 1 に記載の方法。
3. 除去された硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムを煤塵と共に水及び重油と混合し、煤塵及び重油を含む固形分と硫酸アンモニウム及び／または硫酸水素アンモニウムを含む水溶液に分け、固形分を燃料として使用し、水溶液の pH を 9 ~ 12 に調整後に凝集剤を添加し、固形分を沈降分離させた上澄み液を前記アンモニア回収工程に導入する、請求項 1 または 2 に記載の方法。
4. アンモニア回収工程に導かれる上澄み液中に含まれる Ca 濃度が 5 ppm 以下である、請求項 1 または 2 に記載の方法。
5. アンモニア回収工程に導かれ、アンモニアが回収された後の排水中に含まれるアンモニア濃度が 40 ppm 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

6. 少なくとも煤塵を除去するための電気集塵機と、炭酸カルシウムを用いる脱硫装置と、前記脱硫装置から排出される脱硫排水を処理するための排水処理装置とを備えた燃焼排ガスの処理装置であって、脱硫排水から次の（1）～（4）の装置を含む排水処理装置を用いて回収したアンモニアが電気集塵機の上流側に戻るように構成されている、燃焼排ガスの処理装置。

- （1）硫酸カルシウムを濾過するための濾過装置
- （2）二酸化炭素及び／または炭酸水溶液を供給する機能を備えたpH調整装置
- （3）凝集剤を加えた後に固形分を沈降分離する沈降分離装置
- （4）固形分を沈降分離させた上澄み液にスチームを導入し、アンモニアを回収する濃縮装置



Fig.1

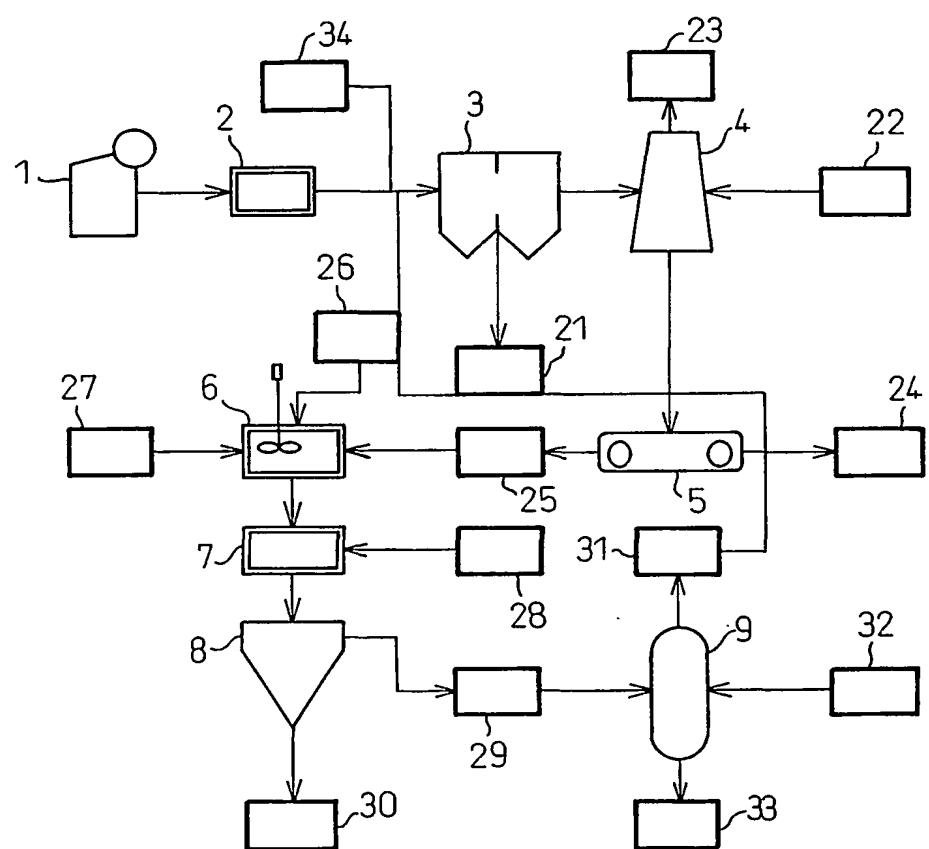
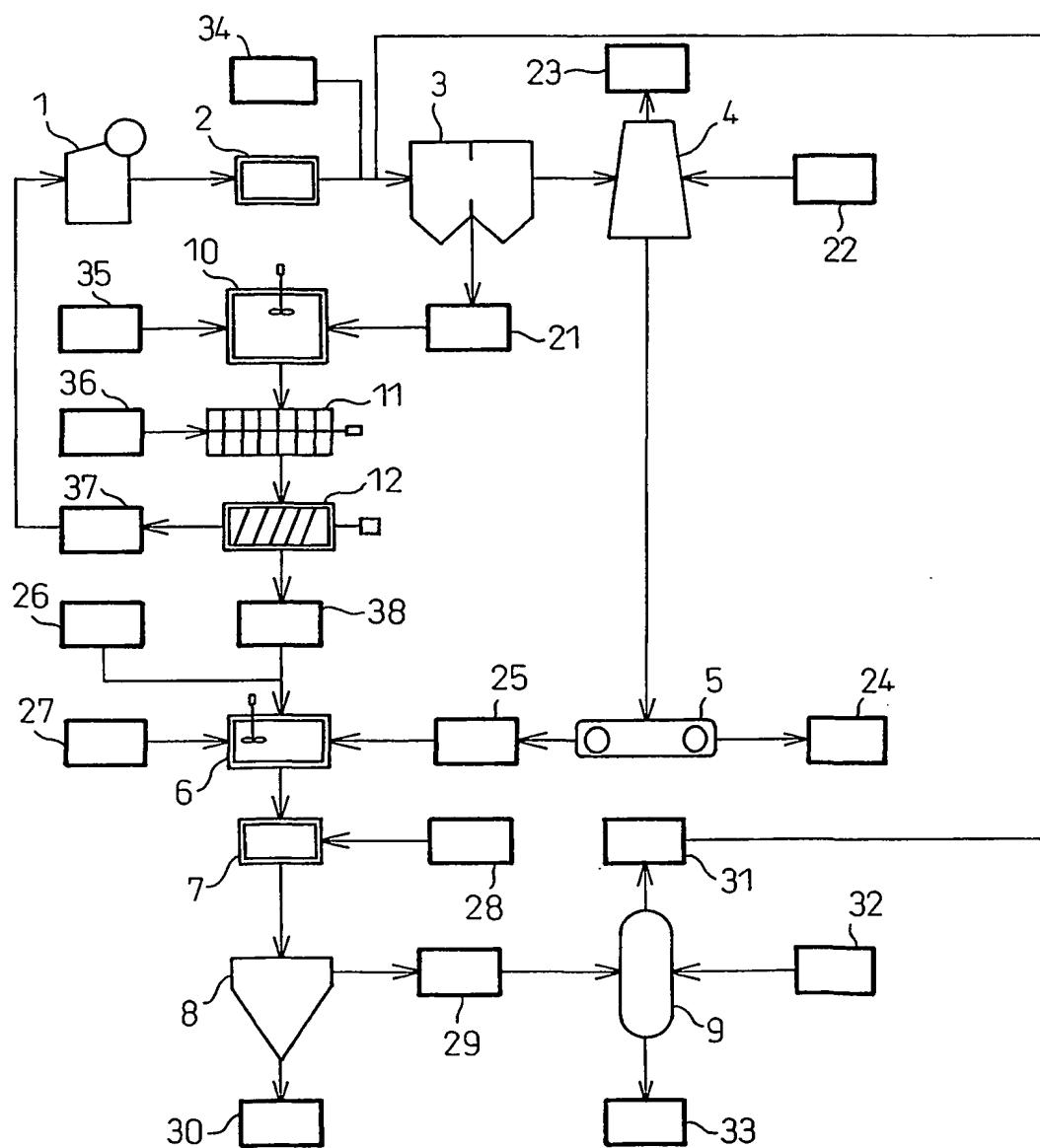
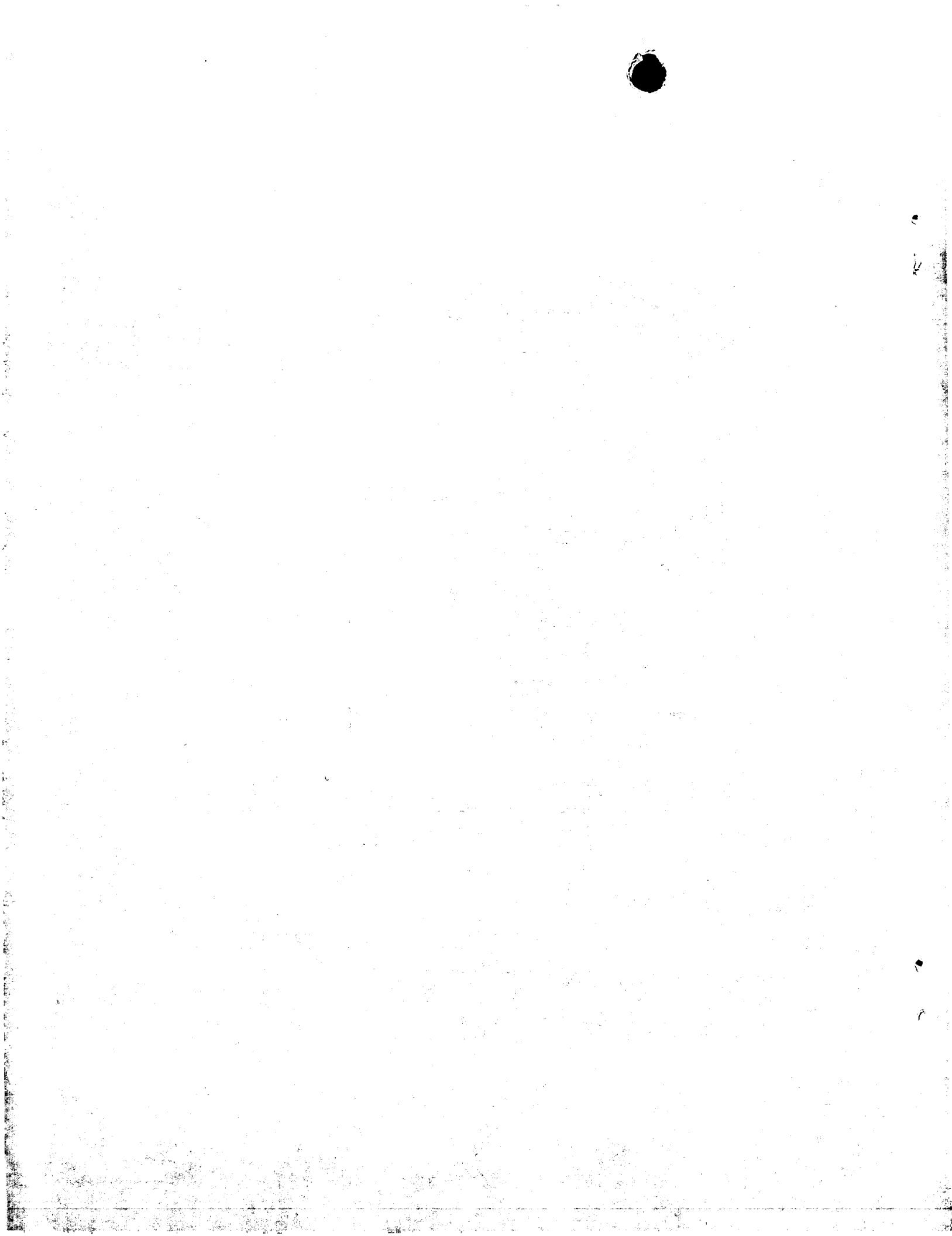




Fig. 2





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06554

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01D53/34, B01D53/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01D53/34, B01D53/50, B09B3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-015344 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98), Claims; page 2, left column, line 32 to page 5, left column, line 32; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1-6
Y	JP 6-142447 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 24 May, 1994 (24.05.94), page 3, left column, line 34 to page 4, right column, line 26; Fig. 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 5-156268 A (Toa Netsukan K.K.), 22 June, 1993 (22.06.93), Claims; page 2, right column, line 5 to page 4, right column, line 2; Fig. 1 (Family: none)	3
E, Y	JP 2001-205044 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Claims; page 2, right column, line 27 to page 4, right column, line 5; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 October, 2001 (29.10.01)Date of mailing of the international search report  
06 November, 2001 (06.11.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl' B 01 D 53/34, B 01 D 53/50

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl' B 01 D 53/34, B 01 D 53/50, B 09 B 3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-015344 A (三菱重工業株式会社) 20. 1 月. 1998 (20. 01. 98), 特許請求の範囲, 第2頁左欄 第32行-第5頁左欄第32行, 【図1】-【図6】 (ファミリー なし)	1-6
Y	JP 6-142447 A (三菱重工業株式会社) 24. 5 月. 1994 (24. 05. 94), 第3頁左欄第34行-第4頁 右欄第26行, 【図1】 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 5-156268 A (東亜熱研株式会社) 22. 6月.	3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論  
の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 10. 01

国際調査報告の発送日

06.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村守 宏文

4Q

9729

印!

電話番号 03-3581-1101 内線 3466

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EY	<p>1993 (22. 06. 93), 特許請求の範囲, 第2頁右欄第5行—第4頁右欄第2行, 【図1】(ファミリーなし)</p> <p>JP 2001-205044 A (石川島播磨重工業株式会社) 31. 7月. 2001 (31. 07. 01), 特許請求の範囲, 第2頁右欄第27行—第4頁右欄第5行, 【図1】，【図2】(ファミリーなし)</p>	1-6